

rung der relativen Positionen der Komponenten durch die Unterschiede in den Absorptions- und Lumineszenzspektren verfolgt werden kann.

Experimentelles

2-2PF₆: Eine Lösung von 2,7-Diazapyran [24] (75 mg, 0.36 mmol) und Benzylbromid (2 mL) in Me₂SO (10 mL) wurde bei 60 °C ca. 15 h gerührt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und in H₂O/Me₂CO (1:1, 20 mL) suspendiert; zu dieser Suspension wurde NH₄PF₆ (1 g) gegeben und die Mischung 4 h gerührt. Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet. **2-2PF₆** (232 mg, 95% Ausb.), gelbes Pulver; Schmp. 282 °C (Zers.); FAB-MS: *m/z*: 531 (*M* - PF₆)⁺, 386 (*M* - 2PF₆)⁺; ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 6.25 (4H, s), 7.51–7.55 (6H, m), 7.62–7.67 (4H, m), 8.81 (4H, s), 9.93 (4H, s); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 30.9, 67.7, 130.6, 130.7, 130.9, 131.3, 142.3; korrekte Elementaranalyse.

1-2PF₆: Äquimolare Mengen (ca. 5 mM) von **2-2PF₆** und **3** [25] wurden in CD₃CN gemischt. Die Lösung wurde augenblicklich rot. FAB-MS: *m/z*: 1167 (*M* - PF₆)⁺, 1022 (*M* - 2PF₆)⁺, 636 (1/5DN38C10)⁺, 531 (DBnDAP - PF₆)⁺; ¹H-NMR (CD₃CN): δ = 3.75–3.81 (8H, m), 3.82–3.88 (8H, m), 3.93–4.08 (16H, m), 5.90–6.00 (6H, m), 6.15 (4H, t, *J* = 8.0 Hz), 6.23 (4H, m), 7.50–7.70 (6H, m), 7.88 (4H, d, *J* = 8.0 Hz), 8.15 (4H, s), 9.71 (4H, s); ¹³C-NMR (CD₃CN): δ = 67.4, 68.6, 70.6, 71.9, 71.9, 105.3, 112.8, 117.8, 124.5, 125.0, 125.2, 129.8, 130.6, 130.7, 131.3, 142.0, 153.4; hochauflösendes MS: *m/z*: 1167.4315, ber. für C₆₄H₆₆N₂O₁₀F₆P (*M* - PF₆): 1167.4359. Einkristalle für die Röntgenstrukturanalyse konnten durch Eindiffusion von iPr₂O in eine 1:1-Lösung von DBnDAP[PF₆]₂ und 1/5DN38C10 in MeCN erhalten werden. Verfahren und Geräte für die Aufnahme der Absorptions- und Lumineszenzspektren wurden bereits beschrieben [21].

Eingegangen am 24. Oktober 1995 [Z 8494]

Stichworte: Charge-Transfer-Komplexe · Molekulare Maschinen · Pseudorotaxane · Supramolekulare Chemie

- [1] A. Aviram, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5687–5692; A. Aviram, M. Ratner, *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *29*, 277–283.
- [2] V. Balzani, L. Moggi, F. Scandola in *Supramolecular Photochemistry* (Hrsg.: V. Balzani), Reidel, Dordrecht, Niederlande, **1987**, S. 1–28.
- [3] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 90–112; *ibid.* **1990**, *102*, 1347–1362 bzw. **1990**, *29*, 1304–1319; *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] *Molecular Electronic Devices* (Hrsg.: F. L. Carter, R. E. Siatkowsky, H. Woltjen, Elsevier, Amsterdam, **1988**).
- [5] V. Balzani, F. Scandola, *Supramolecular Photochemistry*, Horwood, Chichester, **1991**, Kap. 12.
- [6] K. E. Drexler, *Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation*, Wiley, New York, **1992**.
- [7] A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, C. P. McCoy, *Nature* **1993**, *364*, 42–44.
- [8] P. Ball, L. Garwin, *Nature* **1992**, *355*, 761–766.
- [9] D. Bradley, *Science* **1993**, *259*, 890–892.
- [10] R. A. Bissell, A. P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, K. R. A. S. Sandanayake, *Top. Curr. Chem.* **1993**, *168*, 223–264.
- [11] V. Balzani, F. Scandola in *Comprehensive Supramolecular Chemistry*, Vol. 10 (Hrsg.: D. N. Reinhoudt), Pergamon Press, Oxford, **1996**, im Druck.
- [12] P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5131–5133; R. A. Bissell, E. Córdova, A. E. Kaifer, J. F. Stoddart, *Nature* **1994**, *369*, 133–137.
- [13] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362–1365; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301–1303; P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, A. Credi, M. T. Gandolfi, S. Menzer, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, A. J. P. White, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11171–11197.
- [14] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, J.-F. Marquis, L. Pérez-García, L. Prodi, J. F. Stoddart, M. Venturi, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, *177*–180.
- [15] M. Seiler, H. Dürr, I. Willner, E. Joselevich, A. Doron, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 3399–3404; A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *ibid.* **1995**, *117*, 5275–5291; zit. Lit.; L. Zelikovich, J. Libman, A. Shanzer, *Nature* **1995**, *374*, 790–792.
- [16] A. Livoreil, C. O. Dietrich-Buchecker, J.-P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9399–9400.
- [17] D. Philp, J. F. Stoddart, *Synlett* **1991**, 445–458; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, Nr. 11; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, Nr. 11; H. W. Gibson, M. C. Bheda, P. T. Engen, *Prog. Polym. Sci.* **1994**, *19*, 843–945.
- [18] Flüssig-Sekundärionenmassenspektrometrie (LSIMS) wurde an einem VG-Zab-Spec-Massenspektrometer (Beschleunigungsspannung 8 kV; Auflösung 2000) durchgeführt. Die Proben von **1-2PF₆** wurden in kleinen Volumina *m-*

Nitrobenzylalkohol aufgelöst und auf eine rostfreie Stahlproben spitze aufgebracht. Die Spektren wurden im Positiv-Ionen-Modus bei einer Abtastrate von 10 s pro Decade aufgenommen.

- [19] Röntgenstrukturanalyse von **1-2PF₆**: triklin, *a* = 13.799(3), *b* = 14.407(4), *c* = 16.336(5) Å, *α* = 110.09(2), *β* = 90.33(2), *γ* = 91.12(2)^o, *V* = 3049 Å³, *T* = 293 K, Raumgruppe = *P*1, *Z* = 2, *ρ_{ber.}* = 1.430 g cm⁻³, *μ* = 15.03 cm⁻¹, 9056 unabhängige, beobachtete Reflexe, 4034 mit (*|F_o|* > 4σ(*|F_c|*, θ ≤ 60°) verfeinert zu *R*₁ = 0.1141 und *wR*₂ = 0.2968. Die Daten wurden auf einem Siemens-P4-Diffraktometer mit graphitmonochromatisierter Cu_{Kα}-Strahlung nach der ω-Scan-Technik gesammelt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden unter Verwendung des SHELLXTL-Programmes (Version 5.03) (G. Sheldrick, Universität Göttingen, **1995**) gelöst. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-28“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [20] P. R. Ashton, D. Philp, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1680–1683.
- [21] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.
- [22] A. J. Blacker, J. Jazwinski, J.-M. Lehn, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1–12, zit. Lit.
- [23] Z. D. Hill, P. MacCarthy, *J. Chem. Ed.* **1986**, *63*, 162–167, zit. Lit.
- [24] S. Hünig, J. Grosse, E. F. Lier, H. Quast, *Liebigs Ann. Chem.* **1973**, 339–358.
- [25] P. R. Ashton, C. L. Brown, E. J. T. Chrystal, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, K. P. Parry, D. Philp, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 634–649; P. R. Ashton, E. J. T. Chrystal, J. P. Mathias, K. P. Parry, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6367–6370.

Effiziente regio- und enantioselektive Mannich-Reaktionen**

Dieter Enders*, David Ward, Johannes Adam und Gerhard Raabe

Die Mannich-Reaktion^[1], bei der ein Aminomethylrest in α-Position zu einer Carbonylfunktion eingeführt wird, hat in der organischen Synthese vielfältige Anwendungen gefunden^[2]. Die entstehenden Mannich-Basen sind von besonderem Interesse wegen ihrer biologischen Aktivitäten (z.B. analgetische, antineoplastische und antibiotische Wirkung)^[2], als difunktionelle Synthesebausteine^[2] und als Vorläufer zur Herstellung von α,β-ungesättigten Carbonylverbindungen^[3] und γ-Aminoalkoholen^[4]. Die Anwendungsbreite dieser Reaktion wurde mit der Einführung vorgefertigter Iminiumsalze^[5] und dem Einsatz von Silylenolethern^[6], Borenolaten^[7] und Enaminen^[8] so stark erweitert, daß regioselektive Aminomethylierungen mit guten Ausbeuten auch in aprotischen Medien durchführbar sind.

Während über stereoselektive Mannich-artige Reaktionen schon mehrfach berichtet wurde^[9], ist über enantioselektive Varianten zur Synthese von β-Aminoketonen im Gegensatz zu den oxaanalogen Aldolreaktionen^[10] bisher nur wenig bekannt^[11]. Ein praktikables Verfahren zur hoch enantioselektiven α-Aminomethylierung von Ketonen steht unseres Wissens bisher noch nicht zur Verfügung.

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dr. D. Ward, Dipl.-Chem. J. Adam, Dr. G. Raabe
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. + 241/8888127

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 380 und Leibniz-Preis) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden. D. W. dankt dem Science and Engineering Research Council, Großbritannien, für ein Stipendium (1994/95).

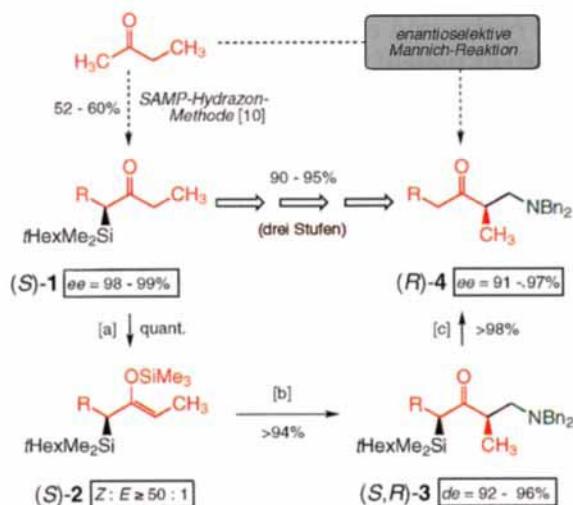
Wir berichten nun über eine effiziente, hoch regio- und enantioselektive Synthese von Mannich-Basen, ausgehend von α -Silylketonen (*S*)-1, die aus Butanon nach der SAMP/RAMP-Hydrazon-Methode^[12] in guten Ausbeuten (52–60%) und ausgezeichneten Enantioselektivitäten (*ee* ≥ 98%) zugänglich sind (Tabelle 1).

Tabelle 1. Aus Butanon hergestellte α -Dimethylhexylsilylketone (*S*)-1.

1	R	Ausb. [a] [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [c, Benzol]	<i>ee</i> [b] [%]
(<i>S</i>)-1a	Me	57	−196.4 (0.9)	99
(<i>S</i>)-1b	Et	54	−191.3 (0.8)	99
(<i>S</i>)-1c	nPr	57	−133.3 (1.5)	98
(<i>S</i>)-1d	iBu	60	−115.3 (1.6)	98
(<i>S</i>)-1e	Bn	52	−77.4 (2.2)	99
(<i>S</i>)-1f	p-BrBn [c]	58	−36.4 (1.2)	99

[a] Gesamtausbeute (vier Stufen) des isolierten α -Silylketons ausgehend von Butanon. [b] Die Enantiomerenüberschüsse wurden durch Gaschromatographie der entsprechenden Alkohole unter Verwendung einer stationären β -Cyclodextrin/Polysiloxan-Phase bestimmt. Die Alkohole wurden durch Reduktion der α -Silylketone mit LiAlH₄ hergestellt. [c] p-BrBn = para-Brombenzyl.

Wie in Schema 1 gezeigt, werden die α -Dimethylhexylsilylketone (*S*)-1 (Theanyl = 1,1,2-Trimethylpropyl; in den Schemata mit iHex abgekürzt) mit Lithiumdiisopropylamid(LDA) und Chlortrimethylsilan(TMSCl) in Tetrahydrofuran/Hexamethylphosphorsäuretriamid(HMPA) bei −95 °C in quantitativer Ausbeute in die (*Z*)-Silylenolether (*S*)-2 (*Z*:*E* ≥ 50:1) über-



Schema 1. Enantioselektive Synthese von β -Dibenzylaminoketonen (*R*)-4 via asymmetrische Mannich-Reaktion. [a] LDA, THF, HMPA, −70 °C; TMSCl; [b] $\text{Bn}_2\text{NCH}_2\text{OCH}_3$, $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$, CH_2Cl_2 , −95 °C; [c] NH_4F , $n\text{Bu}_4\text{F}$, THF, −70 °C → RT. iHex = 1,1,2-Trimethylpropyl.

führt. Die Bildung von regioisomeren tetra-substituierten Silylenolethern wurde hierbei nicht beobachtet. Die hohe Selektivität der Deprotonierung zum (*Z*)-Enolat in Gegenwart von HMPA^[13] ist Voraussetzung für eine hohe asymmetrische Induktion unter der Annahme, daß die sperrige Silylgruppe die elektrophile Einführung der Aminomethylgruppe diastereofacial steuert.

Die Handhabung der hygrokopischen Iminiumsalze wurde früher durch In-situ-Erzeugung entsprechender Iminiumionen oder ähnlicher reaktiver Spezies aus Aminalen und geminalen Aminoethern in Gegenwart von Lewis-Säuren umgangen^[7, 14]. Bei der hier beschriebenen Methode wird die Alkylierung des

rohen Silylenolethers mit Dibenzylmethoxymethylamin^[15] und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CH_2Cl_2 durchgeführt. Wäßrige Aufarbeitung und Flash-Chromatographie liefert die gewünschten Dibenzylaminomethylketone (*S,R*)-3 in hervorragenden Ausbeuten (94–95%) und hohen Diastereomerenüberschüssen (*de* = 92–96%). Letztere lassen sich ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Durch Aminomethylierung der Silylenolether (*S*)-2 hergestellte α -Dimethylhexylsilyl- β -dibenzylaminoketone (*S,R*)-3.

3	R	Ausb. [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [c, Benzol]	<i>de</i> [a] [%]
(<i>S</i>)-3a	Me	95	+150.1 (0.4)	92(≥ 96 [b])
(<i>S</i>)-3b	Et	95	−113.7 (0.6)	≥ 96
(<i>S</i>)-3c	nPr	95	−97.6 (0.6)	≥ 96
(<i>S</i>)-3d	iBu	94	−71.6 (0.5)	≥ 96
(<i>S</i>)-3e	Bn	94	−80.6 (0.9)	≥ 96
(<i>S</i>)-3f	p-BrBn	95	−32.1 (1.0)	≥ 96

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch (300 MHz) bestimmt. [b] Nach Flash-Chromatographie.

Die silylierten Mannich-Basen **3** sind stabile Verbindungen, die nicht zur Epimerisierung und Racemisierung neigen und problemlos durch Flash-Chromatographie an Kieselgel gereinigt werden können. Die Verwendung eines *tert*-Butyldimethylsilylrestes an Stelle des Dimethylhexylsilylrestes führt bei (*S*)-1a zu einer Verringerung der Diastereoselektivität auf lediglich 81%, obwohl ein ähnlich hohes *Z/E*-Verhältnis wie bei der Bildung von (*S*)-2a beobachtet wird^[16]. Die absolute Konfiguration wurde durch Röntgenstrukturanalyse von (*S,R*)-3f bestimmt (Abb. 1)^[17].

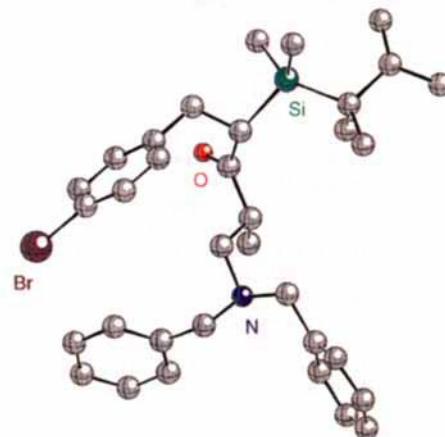


Abb. 1. Struktur von (*S,R*)-3f im Kristall (Kugel-Stab-Modell).

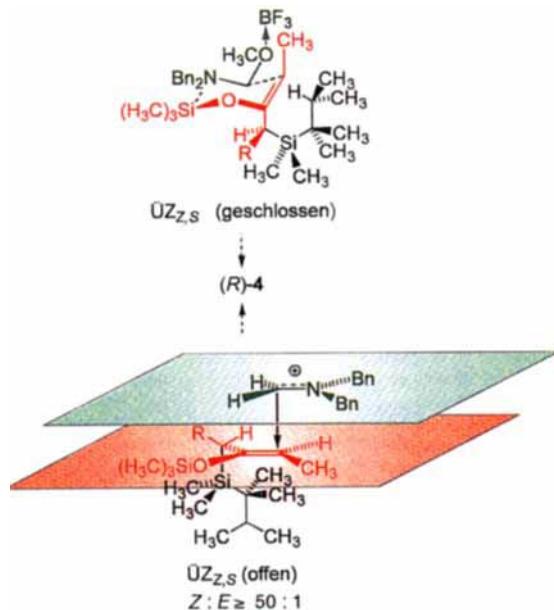
Der α -Silylrest läßt sich abschließend mit $n\text{Bu}_4\text{NF}$ in THF schnell bei Raumtemperatur abspalten, da das intermedial entstehende Carbanion als Enolat stabilisiert wird. Jedoch ist diese Desilylierung mit einer nahezu vollständigen Racemisierung verbunden, deren Ursache in der Bildung von basischem $n\text{Bu}_4\text{NOH}$ liegt. Dieses Problem wurde durch Zugabe von feinem NH_4F als Puffer und Durchführung der Reaktion bei tiefen Temperaturen zur Regulierung der Bildungsgeschwindigkeit der Base gelöst. Die Enantiomerenüberschüsse (*ee* = 91–97%) der so erhaltenen optisch aktiven β -Aminoketone (*R*)-4 wurden ¹H-NMR-spektroskopisch (500 MHz) unter Verwendung von (*R*)-(−)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol als chirales Cosolvans bestimmt (Tabelle 3).

Tabelle 3. Durch Desilylierung der Ketone (*S,R*)-3 hergestellte β -Dibenzylaminoketone (*R*)-4.

4	R	Ausb. [%]	$[\alpha]^{20}_{D}$ [c, Benzol]	ee [a] [%]
(<i>R</i>)-4a	Me	96	-8.3 (0.6)	91
(<i>R</i>)-4b	Et	97	-2.5 (0.7)	93
(<i>R</i>)-4c	nPr	98	-1.2 (0.5)	93
(<i>R</i>)-4d	iBu	99	-2.2 (0.4)	94
(<i>R</i>)-4e	Bn	97	+7.2 (1.1)	97
(<i>R</i>)-4f	p-BrBn	98	+9.7 (0.6)	93

[a] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (500 MHz) unter Verwendung einer Lösung von 3 mg (*R*)-4 und 10 mg (*R*)-(–)-9-Anthryl-2,2,2-trifluorethanol als chirales Co-solvens in 0.7 mL C_6D_6 bestimmt.

Zur Erklärung der nahezu vollständigen diastereofaciale Selektivität unter Bildung von (*S,R*)-3 diskutieren wir zwei Übergangszustände: Einerseits einen cyclischen Übergangszustand im Sinne des Zimmerman-Traxler-Modells [$\text{ÜZ}_{Z,S}$ (geschlossen)]^[20] und andererseits einen offenen Übergangszustand [$\text{ÜZ}_{Z,S}$ (offen)]^[21]. In beiden Fällen erfolgt die Diastereoseitendifferenzierung durch Abschirmung der si-Seite durch den sptigen Dimethylhexylsilylrest. Die Modelle führen über (*S,R*)-3 zu den hoch enantiomerenangereicherten Mannich-Basen 4 mit (*R*)-Konfiguration am neu erzeugten stereogenen Zentrum (Schema 2).



Schema 2. Postulierte Übergangszustände für die asymmetrische Mannich-Reaktion.

Zusammenfassend lässt sich feststellen, daß nach dem hier vorgestellten Verfahren Mannich-Basen regioselektiv in hohen Enantiomerenreinheiten und ausgezeichneten Gesamtausbeuten hergestellt werden können. Unseres Wissens handelt es sich hierbei um die ersten praktikablen, allgemein anwendbaren, asymmetrischen Mannich-Reaktionen zur Herstellung von β -Aminoketonen. Die Erweiterung der Methode unter Erzeugung von zwei neuen stereogenen Zentren in α - und β -Position ist derzeit Gegenstand intensiver Untersuchungen^[22].

Experimentelles

α -Dimethylhexylsilylketone (*S*)-1: Die Herstellung erfolgt durch sukzessive Silylierung und Alkylierung von Butanon-SAMP-Hydrazen mit Chlordimethylhexylsilan und einem entsprechenden Alkyliodid oder -bromid [12].

Silylenoether (*S*)-2: Eine Lösung von LDA (1.1 mmol) in 10 mL THF (frisch bereitet aus 0.7 mL einer 1.6 N *n*-BuLi-Lösung und 0.15 mL Diisopropylamin) wird mit 2.5 mL HMPA versetzt und auf –95 °C gekühlt. Unter starkem Rühren wird eine Lösung von (*S*)-2 (1 mmol) in 1 mL THF innerhalb von 5 Minuten zugetropft. Anschließend wird TMSCl (1.2 mmol) in einer Portion zugegeben. Nach 30 Minuten wird mit 10 mL gesättigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung versetzt. Das Produkt wird mit 60 mL *n*-Pantan extrahiert, über MgSO_4 getrocknet und am Rotationsverdampfer unter verminderter Druck vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wird ohne weitere Aufarbeitung rasch weiterverarbeitet.

α -Dimethylhexylsilyl- α' -(dibenzylaminomethyl)ketone (*S,R*)-3: Dibenzylmethoxy-methyamin (1.15 mmol) [15] wird in 10 mL CH_2Cl_2 vorgelegt und auf –95 °C abgekühlt. Anschließend wird das mit 2 mL CH_2Cl_2 verdünnte Rohprodukt (*S*)-2 zugetropft. Nach Zugabe von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ (1.15 mmol) läßt man den Ansatz langsam auf –70 °C erwärmen. Nach spätestens 3 Stunden ist der Umsatz vollständig (DC-Kontrolle). Die Aufarbeitung erfolgt durch Versetzen mit 5 mL pH-7-Puffer, Extraktion mit 60 mL CH_2Cl_2 , Trocknen über Na_2SO_4 , Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer unter verminderter Druck und Flash-Chromatographie (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pantan 1:20).

α -(Dibenzylaminomethyl)ketone (*R*)-4: Zu einer auf –70 °C gekühlten Lösung von (*S,R*)-3 (1 mmol) in 50 mL THF werden nacheinander 1.85 g festes NH_4F (50 mmol) und 1.2 mL *n*Bu₄NF (1 N Lösung in THF; 1.2 mmol) zugegeben. Man läßt auf Raumtemperatur erwärmen, gibt 10 mL pH-6-Puffer zu und extrahiert das Produkt mit 90 mL *n*-Pantan. Nach Trocknen über Na_2SO_4 wird durch Flash-Chromatographie (Kieselgel, Diethylether/*n*-Pantan 1:20) gereinigt.

Korrekte Elementaranalysen und passende spektroskopische (NMR, IR) und massenspektrometrische Daten aller neuen Verbindungen liegen vor.

Eingegangen am 24. November 1995 [Z 8590]

Stichworte: Aminoketone · Asymmetrische Mannich-Reaktionen · Enolate · Ketone · SAMP-Hydrazone

- [1] C. Mannich, W. Kröschke, *Arch. Pharm.* **1912**, 250, 647.
- [2] Übersichtsartikel: E. F. Kleinman in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, 1991, S. 893; M. Tramontini, L. Angiolini, *Tetrahedron* **1990**, 46, 1791; M. Tramontini, *Synthesis* **1973**, 703; H. Hellmann, G. Opitz, α -Aminoalkylierung, Verlag Chemie, Weinheim, 1960, S. 1; B. Reichert, *Die Mannich-Reaktion*, Springer, Berlin, 1959, S. 1; R. Schröter in *Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie*, Vol. 11/1 (Hrsg.: E. Müller), Thieme, Stuttgart, 1957, S. 731; H. Hellmann, G. Opitz, *Angew. Chem.* **1956**, 68, 265; F. F. Blicke, *Org. React. (NY)* **1947**, 1, 303; J. H. Brewster, E. L. Eliel, *ibid.* **1953**, 7, 99.
- [3] J. L. Roberts, P. S. Borromeo, C. D. Poulter, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 18, 1299.
- [4] M. Tramontini, *Synthesis* **1982**, 605.
- [5] H. Böhme, E. Mundlos, O.-E. Herboth, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 2003; H. Böhme, K. Hartke, *ibid.* **1960**, 93, 1305; **1963**, 96, 604; A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fan, H.-P. Husson, J. de Rostolan, P. Potier, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 5622; H. Böhme, P. Wagner, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 2651; H. Volz, H. H. Kitz, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 1917; J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 355; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 330; F. Knoll, U. Krumm, *Chem. Ber.* **1971**, 104, 31; Y. Jason, M.-J. Luche, M. Gaudry, A. Marquet, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 253; G. Kinast, L.-F. Tietze, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 261; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 239; T. A. Bryson, G. H. Bonitz, C. J. Reichel, R. E. Dardis, *J. Org. Chem.* **1980**, 45, 524; W. N. Speckamp, H. Hiemstra, *Tetrahedron* **1985**, 41, 4367; U. Westerwelle, R. Keuper, N. Risch, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 2263.
- [6] S. Danishefsky, T. Kitahara, R. McKee, P. F. Schuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 6715; N. L. Holy, F. Y. Wang, *ibid.* **1977**, 99, 944; N. L. Holy, R. Fowler, E. Burnett, R. Lorenz, *Tetrahedron* **1979**, 35, 613; S. Danishefsky, M. Prisbylla, B. Lipisko, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 21, 805; S. Danishefsky, A. Guingant, M. Prisbylla, *ibid.* **1980**, 21, 2033.
- [7] J. Hooz, J. N. Bridson, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 602; E. G. Nolen, A. Aliocco, J. Vitarus, K. McSorley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1532.
- [8] N. Risch, A. Esser, *Z. Naturforsch. B* **1989**, 44, 208.
- [9] D. Seebach, C. Betschart, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* **1984**, 67, 1593; K. Broadley, S. G. Davies, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1743; D. Seebach, M. Schiess, W. B. Schweizer, *Chimia* **1985**, 39, 272; W. Oppolzer, P. Schneider, *Helv. Chim. Acta* **1986**, 69, 1817; C. Gennari, I. Venturini, G. Gislon, G. Schimperna, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 227; W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *ibid.* **1989**, 30, 5603; H. Kunz, W. Pfengle, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1067; H. Kunz, D. Schanzenbach, *ibid.* **1989**, 101, 1042 bzw. **1989**, 28, 1068; A. R. Katritzky, P. A. Harris, *Tetrahedron* **1990**, 46, 987; D. A. Evans, F. Urpi, T. C. Somers, J. S. Clark, M. T. Bilodeau, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8215; T. Arenz, H. Frauenrath, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 932; K. T. Wanner, I. Praschak, U. Nagel, *Arch. Pharm.* **1990**, 323, 335; E. G. Nolen, A. Aliocco, M. Brody, A. Zuppa, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 73; H. Frauenrath, T. Arenz, G. Raabe, M. Zorn, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 83; P. C. B. Page, S. M. Allin, E. W. Collington, R. A. E. Carr, *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 6902; N. Risch, M. Arend, *Angew. Chem.* **1994**,

- [106, 2531; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 2422; Y. Matsumura, T. Tomita, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 3737; M. Arend, N. Risch, *Angew. Chem. 1995*, 107, 2861; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 2861.]
[10] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 1982, 13, 1; T. Mukaiyama, *Org. React.* 1982, 28, 203; C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, FL, USA, 1984, S. 111; S. Masamune, W. Choy, F. A. J. Kerdesky, B. Imperiali, *Angew. Chem. 1985*, 97, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1985, 24, 1; M. Braun, *ibid.* 1987, 99, 24 bzw. 1987, 26, 24.
[11] N. Risch, A. Esser, *Liebigs Ann. Chem.* 1992, 233.
[12] D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* 1987, 99, 359; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 351; D. Enders, S. Nakai, *Chem. Ber.* 1991, 124, 219; D. Enders, B. B. Lohray, F. Burkamp, V. Bushan, R. Hett, *Liebigs Ann.*, im Druck.
[13] R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *J. Am. Chem. Soc.* 1976, 98, 2868.
[14] A. Hosomi, S. Iijima, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1982, 23, 547; H. Heaney, G. Papageorgiou, R. F. Wilkins, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1161.
[15] Hergestellt durch Reaktion von Dibenzylamin mit Parafomaldehyd und fester K_2CO_3 in Methanol bei Raumtemperatur. Aufarbeitung durch Abfiltrieren fester Bestandteile und fraktionierende Destillation (Sdp. 116–118 °C / 0.1 Torr); T. D. Stewart, W. E. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* 1932, 54, 4172.
[16] D. Enders, D. Ward, unveröffentlichte Ergebnisse.
[17] Geeignete Einkristalle wurden durch Kristallisation aus Methanol bei Raumtemperatur gewonnen. Die Substanz kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$ (4) mit $a = 6.644(6)$, $b = 24.243(2)$, $c = 10.688(1)$ Å und $\beta = 104.0(2)$. Bei einem Zellyvolumen von 1670.5 Å³, $Z = 2$ und $M_{ber.} = 592.8$ beträgt die Dichte 1.178 g cm⁻³. Gesamtzahl der Elektronen pro Elementarzelle 632. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Mo_{Kα}-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71069$ Å). Strukturlösung mit SHELLX86 [18]; Verfeinerung mit XTAL3.2 [19]. Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet. 3248 beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 343 Parameter gegen F verfeinert, $R = 0.061$ ($Rw = 0.035$). Maximale Restelektronendichte ± 0.6 e Å⁻³. Die absolute Konfiguration des neu gebildeten stereogenen Zentrums in α -Position wurde auf der Basis der bekannten Konfiguration in α' -Position bestimmt. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-11“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: tecched@chemcrys.cam.ac.uk).
[18] G. M. Sheldrick in *Crystallographic Computing 3* (Hrsg.: G. M. Sheldrick, C. Krüger, R. Goodard), University Press, Oxford, 1985, S. 175.
[19] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West-Australien, Genf und Maryland, Perth, 1992.
[20] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 1920; D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* 1988, 100, 594; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 581.
[21] I. Flemming, *Pure Appl. Chem.* 1988, 60, 71; B. B. Lohray, D. Enders, *Helv. Chim. Acta* 1989, 72, 980.
[22] J. Adam, geplante Dissertation, RWTH Aachen.

Modifikation von BaSi₂ beschrieben worden, welche mit einer VEK von 5 noch weniger zu dieser Strukturfamilie passen würde. Dann wiesen Axel et al. aber nach^[21], daß diese Modifikation nicht nur aus den Elementen Barium und Silicium gebildet wird, sondern daß durch Reaktion mit der verwendeten LiCl-Schmelze eine Verbindung der Zusammensetzung BaLiSi entsteht. Pikanterweise wurde in die Neuauflage von Pearsons Handbuch^[4] nur noch BaSi₂ aufgenommen. In der vorliegenden Untersuchung wird von uns gezeigt, daß die wahre Zusammensetzung dieses ternären Silicids Ba₄Li₂Si₆ ist und daß auch das isotype ternäre Germanid Ba₄Li₂Ge₆ existiert^[5, 6]. Beide Verbindungen bilden eine aufgefüllte Variante der orthorhomischen β -K₄P₆-Struktur^[7] (Abb. 1, oben) mit vollständigen und geordneten Heterographitnetzen $^2_c(Li_2Si_6)^{8-}$ bzw. $^2_c(Li_2Ge_6)^{8-}$, jedoch mit einer VEK von 4.25. Die Siliciumatome dieses Netzes liegen im Zentrum trigonalen Ba₆-Prismen. Bemerkenswert sind die isometrischen Ringe Si₆¹⁰⁻ und Ge₆¹⁰⁻ mit 34 Valenzelektronen, isoster mit P₆⁴⁻ bzw. As₆⁴⁻^[7, 8]. Beide Verbindungen sind Halbleiter mit kleiner Bandlücke ($E_g \approx 80$ meV) und mit schwachem van-Vleck-Paramagnetismus.

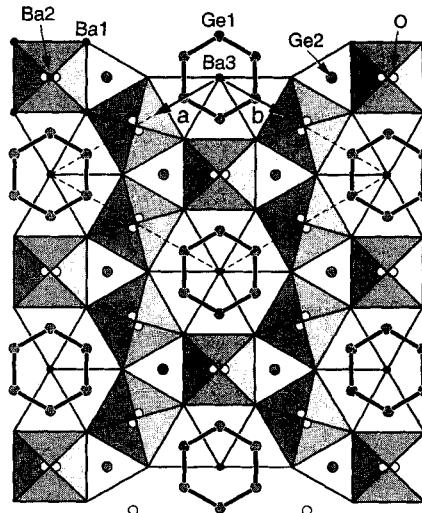
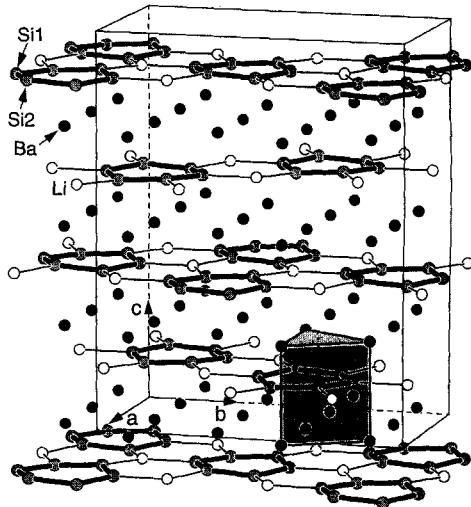


Abb. 1. Oben: Kristallstruktur von Ba₄Li₂Si₆ mit den schwach verdrillten Si₆-Ringen im Heterographit-Netz $^2_c(Li_2Si_6)^{8-}$. Die Ba-Atome bilden leicht verzerrte trigonale Prismen. In dieser Struktur kristallisiert auch Ba₄Li₂Ge₆. Unten: Projektion der Kristallstruktur von Ba₄Li₂Ge₆ auf die hexagonale Basis. Das Ge₆¹⁰⁻-Anion ist völlig planar. Die Ge2-Positionen (Ge⁴⁺) sind statistisch nur zur Hälfte besetzt. Dadurch rücken die O-Atome alternativ auf eine ihrer beiden Positionen (offene Kreise).

Hückel-Arene mit zehn π -Elektronen: Die cyclischen Zintl-Anionen Si₆¹⁰⁻ und Ge₆¹⁰⁻, isoster mit P₆⁴⁻ und As₆⁴⁻

Hans Georg von Schnerring*, Urs Bolle, Jan Curda, Karl Peters, Wilder Carrillo-Cabrera, Mehmet Somer, Martin Schultheiss und Ulrich Wedig

Unsere Untersuchungen an LiBC ($\equiv Li^+ + (BC)^-$), einem vollständig intercalierten Heterographit^[1], zeigten, daß nur sehr wenige Verbindungen dieses Strukturtyps und seiner Varianten von der Valenzelektronenkonzentration (VEK) 4 für das Heterographitnetz $^2_c(BC)^-$ abweichen. Zu diesen gehört vor allem BaLiSi ($\equiv Ba^{2+} + (LiSi)^{2-}$) mit einer VEK von 3.5^[2]. Ursprünglich war diese Phase von Gladishevskij^[3] als hexagonale

* Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dr. U. Bolle, Dipl.-Ing. J. Curda, Dr. K. Peters, Dr. W. Carrillo-Cabrera, Dr. M. Somer, Dipl.-Chem. M. Schultheiss, Dr. U. Wedig
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-70569 Stuttgart
Telefax: Int. +711/6891-562